

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012001220

WPI Acc No: 1998-418130/ 199836

XRAM Acc No: C98-126158

XRPX Acc No: N98-325860

Magnetic developer for electrophotographic, electrostatic printing,  
recording - consists of magnetic toner, resin carrier and magnetic  
carrier having resin and magnetic powder as necessary components

Patent Assignee: HITACHI METALS LTD (HITK )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10171150	A	19980626	JP 96326559	A	19961206	199836 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96326559 A 19961206

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10171150	A	8	G03G-009/08	

Abstract (Basic): JP 10171150 A

The developer consists of a magnetic toner, a resin carrier and a  
magnetic carrier. The magnetic toner contains a resin and magnetic  
powder as necessary component. The resin carrier and magnetic carrier  
contains the resin and magnetic powder as its component.

ADVANTAGE - Offers excellent image without pollution.

Dwg.0/0

Title Terms: MAGNETIC; DEVELOP; ELECTROPHOTOGRAPHIC; ELECTROSTATIC; PRINT;  
RECORD; CONSIST; MAGNETIC; TONER; RESIN; CARRY; MAGNETIC; CARRY; RESIN;  
MAGNETIC; POWDER; NECESSARY; COMPONENT

Derwent Class: G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/08

International Patent Class (Additional): G03G-009/083; G03G-009/107

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-171150

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月26日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I		
G 0 3 G	9/08	G 0 3 G	9/08	3 9 1
	9/083			1 0 1
	9/107		9/10	3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平8-326559	(71) 出願人	000005083 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)12月6日	(72) 発明者	朝苗 益実 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式 会社熊谷工場内
		(72) 発明者	落合 正久 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式 会社熊谷工場内
		(74) 代理人	弁理士 大場 充

(54) 【発明の名称】 三成分系磁性現像剤

(57) 【要約】

【課題】 従来の二成分系磁性現像剤では感光体の画像部位外に付着した粒子を磁気ブラシに再び引き戻す効果が不十分なため、かぶりや汚れのない画像は得られなかった。

【解決手段】 結着樹脂と磁性粉とを必須成分として含有する磁性トナーと、結着樹脂と磁性粉とを必須成分として含有する樹脂キャリアおよび磁性キャリアとからなる三成分系磁性現像剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂と磁性粉とを必須成分として含有する磁性トナーと、結着樹脂と磁性粉とを必須成分として含有する樹脂キャリアおよび磁性キャリアとからなることを特徴とする三成分系磁性現像剤。

【請求項2】 磁性トナーは磁性粉含有量を20～60重量%、流動化剤の内部添加量を0.1重量%以上6重量%未満若しくは外部添加量を0.01重量%以上4.5重量%未満および平均粒径を5～15 $\mu$ mに形成し、樹脂キャリアは磁性トナーと逆極性の摩擦帯電特性を有し平均粒径を磁性トナーの0.5～8倍に形成し、トナー濃度を10～95重量%に形成したことを特徴とする請求項1に記載の三成分系磁性現像剤。

【請求項3】 磁性トナーは磁性粉含有量を20～60重量%、流動化剤の内部添加量を0.1重量%以上6重量%未満若しくは外部添加量を0.01重量%以上4.5重量%未満および平均粒径を5～15 $\mu$ mに形成し、樹脂キャリアは磁性トナーと同極性の摩擦帯電特性を有し平均粒径を磁性トナーの1～4倍に形成し、トナー濃度を10～95重量%に形成したことを特徴とする請求項1に記載の三成分系磁性現像剤。

【請求項4】 磁性トナーの残留磁化が2～40emu/gであり、磁性を有する文字による情報を磁気読取機を介して読み取る磁性インク記号識別システム用の文字を印字するのに使用されるものであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の三成分系磁性現像剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真法、静電印刷法および静電記録法などに使用される磁性現像剤に関するものであり、磁性インク記号識別(Magnetic Ink Character Recognition、以下「MICR」と記述する)システムに使用される磁性を有する文字の印刷にも好適な三成分系磁性現像剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 静電潜像現像剤として、キャリアとトナーとからなる二成分系磁性現像剤が広範に利用されている。キャリアは鉄粉やフェライト粒子等の磁性体で形成され、例えば磁気ブラシ式のプリンターや複写機に使用する場合、多極着磁した磁石ロール(以下、現像ロールと記す)の磁束によりブラシ状になり、粒子同士の摩擦などによって帯電したトナーをその粒子表面に静電的に担持する。この磁気ブラシが静電潜像を保持する回転ドラムと接触することによりトナーのみがドラム上の静電潜像に沿って付着し潜像を顕像化する。一方キャリアは現像ロール上に残留し新しいトナーを担持して再び現像に利用される。この様にしてトナーのみが消費される。かかる二成分系磁性現像剤に用いるキャリアとして、一般に三価の酸化鉄と金属酸化物との化合物である

フェライトが広範に使用されている。二成分系磁性現像剤はフェライトキャリアの組成だけでなく粒子径によっても磁気特性、静電的特性、流動性などが変化する。一般に大粒径のキャリアは流動性が良く飛散も少ない等の長所を有するが、高濃度、高解像度あるいはハーフトーンの良い画像是得にくい。一方、小粒径のキャリアは高濃度、高解像度あるいはハーフトーンの良い画像を与えるが付着や飛散を起こしやすく、また流動性も低い。これまで大粒径のキャリアと小粒径のキャリアとを混合する混合キャリアなどが提案されたが画像の改善は必ずしも満足すべきものではなかった。

【0003】 一方近年においては電子写真複写機等の画像形成装置が普及するに伴ってその用途も多岐にわたり電子写真プリンタの応用分野としてMICRシステムに使用される文字の印字機が考案されている。このMICRシステムは主として小切手、手形などに振出銀行、金額、口座番号などの情報を磁性インクによって印刷し手形交換所などにおける仕分け、分類を磁気読み取り機を使用して効率的に行うために考案されたものである。従来においては液体の磁性インクを使用するオフセット印刷が主流であったが、個人用小切手、手形などによる商取引が活発化するに伴って小型のMICR文字の印刷機(以下「MICRエンコーダ」と記述する)に対する需要が増加している。従来のMICRエンコーダは感熱複写方式を応用したインパクトプリンタが主流であったが、この場合にはMICR文字のみを印刷する単機能機がほとんどであり一般の書類の作成には利用できない欠点がある。このため一般的な書類および/又はグラフィックスの印字が可能であると共に、磁気読み取り機において良好なMICR認識率が得られるMICR文字の印字も行える電子写真プリンタの出現が望まれている。しかしながら電子写真プリンタを上記のMICRエンコーダとして用いる場合、従来から知られている磁性現像剤をそのまま使用するとMICRリーダ・ソータによる磁気読み取りの認識率が、前記のオフセット印刷若しくはインパクトプリンタによるMICR文字の場合と比較すると極端に低くなってしまふ。

【0004】 本発明の目的は上記の従来技術に存在する問題点を解決し良好な画像が得られる現像剤を提供することである。

【0005】 本発明の別の目的は良好な認識率のMICR画像が得られる現像剤を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、トナーは潜像の顕像化、キャリアはトナーの担持・搬送、帯電付与という各成分が担う機能に着目し鋭意研究の結果、前記の各成分が担う機能に加えて、ドラム上の静電潜像(トナーで顕像化したい領域)以外に付着したトナーやキャリアを磁気ブラシに引き戻す機能を現像剤に持たせると上記目的を満足する現像剤を得ることができること

を見だし本発明を完成した。本発明は結着樹脂と磁性粉とを必須成分として含有する磁性トナーと、結着樹脂と磁性粉とを必須成分として含有する樹脂キャリアおよび磁性キャリアとからなる三成分系磁性現像剤である。

【0007】磁性トナーの平均粒径は高詳細画像を得るために5~15 $\mu\text{m}$ に形成することが好ましく、磁性現像剤中のトナー濃度は10~95重量%とするのが好ましい。トナー濃度が10重量%未満の場合、磁性現像剤による磁気ブラシの中にトナーの付着していない磁性キャリア粒子が多くなるのでキャリア粒子が感光体表面を摺擦して多くのキャリア粒子が感光体に付着する。トナー濃度が95重量%を超えると磁気ブラシに補足されていない自由トナーが増えるのでトナーの飛散が生じて地かぶりが発生しやすい。

【0008】本発明において磁性トナーを構成する樹脂材料としては、ビニル系樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂肪族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂を用いることができるが、この中でもビニル系樹脂と架橋ポリエステルが好ましく用いられる。ビニル系樹脂のモノマーとしては、スチレン系共重合体、スチレン-アクリル系共重合体またはスチレン-メタクリル系共重合体となるようなモノマーの組み合わせが好ましい。また、架橋性モノマーとしては、2個以上の重合可能な二重結合を有するモノマーが用いられ、例えば芳香族ジビニル化合物（特にジビニルベンゼン）、ジアクリレート化合物類などが好ましい。

【0009】次に磁性トナー中の磁性粉としては、フェライト、マグネタイトを始めとする鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性を示す元素を含む合金または化合物およびその他熱処理もしくは何らかの処理によって強磁性を示す種々の合金等を使用する。これらの強磁性体はトナー中に含有させるために平均粒径が0.02~3 $\mu\text{m}$ 程度のものが望ましい。トナー中に含有させる量はトナー全量に対し20~60重量%とするのが望ましい。20重量%未満ではトナーの残留磁化が小となり現像ロールから飛散しやすくなり地かぶりを生じる傾向がでてくる。一方、60重量%を超えると樹脂含有量が少なくなり定着性が低下しやすくなる。そしてトナーの残留磁化は実質的に磁性粉の残留磁化により定まるので磁性粉の種類を変えることによってもトナーの残留磁化を調整できる。

【0010】上記の他に磁性トナー中には流動化剤として後述のものを内部に添加、若しくは外部（表面）に添加させることができる。流動化剤は現像剤の流動性を良くするものであるが使用量が多過ぎると現像ロールから飛散しやすくなるので好ましくない。流動化剤をトナー中に内部添加する場合は0.1重量%以上6重量%未満の添加が好適であり、0.5重量%~5.5重量%の範

囲が更に好適である。表面に外部添加する場合は0.01重量%以上4.5重量%未満の添加が好適であり、0.1重量%~4重量%の範囲が更に好適である。流動化剤はトナー粒子表面にあるものが有効に作用するため内部添加の場合は外部添加の場合に比べて多めの添加量になる。更に、磁性トナー中にはポリオレフィン等の離型剤を10重量%以下及びカーボンブラック等の着色剤を若干量含有させることができる。但し磁性粉としてマグネタイトやフェライトを使用する場合はそれらが黒色の着色剤の役割を兼ねるので着色剤を添加する必要はない。

【0011】上記の流動化剤としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アミド、ステアリン酸カルシウムなどのステアリン酸金属塩を用いることができ、中でもステアリン酸亜鉛が好ましい。また、シリカ、アルミナ、チタンオキシサイド等の無機酸化物微粉末も好適である。これらは、必要に応じて疎水化、帯電性コントロールなどの目的でシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物等の処理剤で、あるいは種々の処理剤で併用して処理されていることも好ましい。他に酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化セリウム等を用いる。更には、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリトリフルオロエチレン、ポリトリフルオルクロロエチレンなどのフッ素系樹脂も好適である。

【0012】上記の他に任意成分としてニグロシン、含金属アゾ染料等の帯電制御剤を添加することができる。

【0013】また、磁性トナーの体積固有電気抵抗（以下、電気抵抗と記す）は転写性を向上させるためには $10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の絶縁性ものが好ましく、また樹脂キャリアや現像剤層厚規制板などとの摩擦により帯電しやすいもの（摩擦帯電量が絶対値で $3\mu\text{C/g}$ 以上）が好ましい。

【0014】次に樹脂キャリアについて説明する。樹脂キャリアは、その平均粒径が小さすぎると現像ロールによる磁気吸引力が小さくなるので感光体ドラム表面に付着しやすく、一方、平均粒径が大きすぎると緻密な磁気ブラシを形成しないので解像度が高くシャープな画像を得ることができない。更に、トナー粒子を十分に摩擦帯電できないので画像濃度を低下させる。本発明において樹脂キャリアは結着樹脂と磁性粉とを含有する。樹脂キャリアが磁性トナーと逆極性の摩擦帯電特性を有する場合は、その平均粒径は磁性トナーの0.5~8倍であることが望ましく、1.5~7倍であることが更に望ましい。また、樹脂キャリアが磁性トナーと同極性の摩擦帯電特性を有する場合は、その平均粒径は磁性トナーの1~4倍であることが望ましく、2~4倍であることが更に望ましい。樹脂キャリアが磁性トナーと同極性の場

合、磁性トナーと同程度およびそれ以下の粒径の樹脂キャリアは現像ロールによる磁気吸引力が小さくなるので磁性トナーとともに感光体表面に付着しやすい。よって、樹脂キャリアと磁性トナーとが同極性の場合は、好ましい樹脂キャリアの平均粒径の下限値は逆極性の場合のそれに比べてやや大きくなる。

【0015】樹脂キャリアはフェライト、マグネタイト等の磁性粉を結着樹脂中に分散してなるバインダー型の粒子である。樹脂キャリアに用いる磁性粉と結着樹脂は前述の磁性トナーと同様のものを使用できる。樹脂キャリアは1000エルステッドの磁界中で測定したときの磁化の値 $\sigma_{1000}$ は20~60emu/gとするのがよい。 $\sigma_{1000}$ が20emu/gより小であると感光体へのキャリア付着が生じやすくなるため好ましくない。一方、 $\sigma_{1000}$ が60emu/gより大であると磁性現像剤の吸着搬送に要するトルクが大となるのみならず、現像剤の粒子同士が強くこすり合うためキャリアの寿命の低下を招く。 $\sigma_{1000}$ は磁性粉の含有量や種類を変えることにより調整できる。また、樹脂キャリアの電気抵抗は $10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上のものが好ましい。電気抵抗が $10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ 未満であると感光体への付着を発生し画質を低下させるとともに、現像時におけるトナーへの帯電付与能力が低下するため好ましくない。

【0016】本発明で用いる磁性キャリアには、例えば表面酸化または未酸化の鉄、ニッケル、コバルト、マンガ、クロム、希土類等の金属およびそれらの合金または酸化物などの強磁性粉が使用できるが、好ましくは金属酸化物、より好ましくは鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉が使用できる。そしてその製造方法には特別な制約はない。磁性キャリアの粒径は、10~100 $\mu\text{m}$ （好ましくは20~80 $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは30~60 $\mu\text{m}$ ）のものがよい。10 $\mu\text{m}$ 未満では、キャリアが像担持体表面に付着しやすくなり、像担持体やクリーニングブレードを傷つけやすくなる。一方、100 $\mu\text{m}$ を超えるとキャリアのトナー保持能が低下しベタ画像の不均一さ、トナー飛散、カブリ等が発生しやすくなる。磁性キャリアは飽和磁化の値 $\sigma_s$ は10~200emu/gとするのがよい。上記の磁性キャリアは、トナースペントの防止、高速機に適用した際の耐久性の向上、トナーの荷電制御等を目的として樹脂で被覆してもよい。キャリアの被覆層を形成するための樹脂としては、スチレン-アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、シリコン系化合物等を好ましく用いることができる。

【0017】上記の平均粒径（体積）は粒度分析計（コールターエレクトロニクス社製コールターカウンターモデルTA-II）を使用して測定した。磁化の値は振動試料型磁力計（東英工業社製VSM-3型）を使用して測定した。電気抵抗は試料を10数mg秤量し、内径3.05mmのテフロン（商品名）製シリンダ中に充填し0.1kgの加重下で、キャリアの場合はD.C.100

V/cmの電場を、トナーの場合はD.C.4000V/cmの電場をそれぞれ印加して測定し抵抗値を算出した。抵抗の測定には横河ヒューレットパカード社製絶縁抵抗計4329型を使用した。また、トナー及びキャリアの摩擦帯電量は、まずフェライトキャリア（日立金属社製KBN-100）95重量部とトナーまたはキャリア5重量部とをよく混合しブロー圧1.0kgf/cm<sup>2</sup>でブローし、これをブローオフ粉体帯電量測定器（東芝ケミカル社製TB-200型）により測定した。

【0018】

【作用】上記の磁性トナーと樹脂キャリアと磁性キャリアとからなる構成の三成分系磁性現像剤とすることで次の作用が働き良好な画像が得られるのである。・樹脂キャリア

①磁性トナーの搬送に加えて摩擦帯電性を高める。

②像担持体に付着してもそのまま定着される。

・磁性キャリア

③像担持体の潜像部以外に付着した磁性トナーと樹脂キャリアを磁気ブラシに引き戻す。

④磁性トナーや樹脂キャリアがスリーブに付着することを防止して搬送性を高める。

【0019】

【発明の実施の形態】磁性トナーとして下記（a）~（h）に示すものを作製した。

（a）重量比にてスチレン-nブチルメタクリレート（ $M_w=21\times 10^4$ 、 $M_n=1.4\times 10^4$ ）Ba1、マグネタイト（戸田工業製EPT500）20~70部、ポリプロピレン（三洋化成製TP32）1部、帯電制御剤（オリエント化学製ポントロンE81）2部、添加物としてステアリン酸亜鉛0~6部を配合し、乾式混合した後150~190度にて加熱混練し、冷却固化させ、ピンミルにより粗粉碎後ジェットミルにより微粉碎し分級して平均粒径10 $\mu\text{m}$ の磁性トナーとした。摩擦帯電量は-12~-23 $\mu\text{c/g}$ であった。

（b）重量比にてスチレン-nブチルメタクリレート44部、マグネタイト50部、ポリプロピレン3部、帯電制御剤2部（何れも（a）同様の仕様のもの）、添加物としてポリフッ化ビニリデン1部を配合し、前記

（a）と同様にして平均粒径10 $\mu\text{m}$ 、摩擦帯電量-21 $\mu\text{c/g}$ の磁性トナーを作製した。

（c）添加物としてシリコンワニス1部を配合した他は前記（a）と同様にして平均粒径10 $\mu\text{m}$ 、摩擦帯電量-21 $\mu\text{c/g}$ の磁性トナーを作製した。

（d）重量比にてスチレン-nブチルメタクリレート50部、マグネタイト45部、ポリプロピレン3部、帯電制御剤2部（ニグロシン（オリエント化学製ポントロンNo.4））を配合し、（a）と同様の乾式混合ないし分級の工程によりトナー粒子を作製後、添加物としてステアリン酸亜鉛0.2~4.5部を外添して平均粒径10 $\mu\text{m}$ 、摩擦帯電量+10~+21 $\mu\text{c/g}$ の磁性ト

ナーを作製した。

(e) 添加物としてステアリン酸アミド0.5部を外添した他は前記(d)と同様にして平均粒径 $10\mu\text{m}$ 、摩擦帯電量 $+6\mu\text{c/g}$ の磁性トナーを作製した。

(f) 添加物としてチタンオキサイド0.5部を外添した他は前記(d)と同様にして平均粒径 $10\mu\text{m}$ 、摩擦帯電量 $+21\mu\text{c/g}$ の磁性トナーを作製した。

(g) 添加物として疎水性シリカ(日本アエロジル製アエロジルRA200H)0.5部を外添した他は前記(d)と同様にして平均粒径 $10\mu\text{m}$ 、摩擦帯電量 $+8\mu\text{c/g}$ の磁性トナーを作製した。

(h) 配合比をスチレン-nブチルメタクリレート5部、マグネタイト40部とし、添加物として疎水性シリカ(RA200H)0.5部を外添した他は前記

(d)と同様にして平均粒径 $10\mu\text{m}$ 、摩擦帯電量 $+8\mu\text{c/g}$ の磁性トナーを作製した。

【0020】次に樹脂キャリアとして下記(A)、

(B)、(C)に示すものを作製した。

(A) 重量比にてスチレン-nブチルメタクリレート( $M_w=23\times 10^4$ 、 $M_n=1.0\times 10^4$ )47部、マグネタイト(戸田工業製EPT500)50部、帯電制御剤(オリエント化学製ポントロンNo.3)3部を配合し、乾式混合した後 $150\sim 190$ 度にて加熱混練し、冷却固化させ、ボールミルにて粉碎し、分級して平均粒径 $8\sim 60\mu\text{m}$ 、電気抵抗 $2\times 10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ の正帯電性のバインダー型の樹脂キャリアを作製した。

(B) 重量比にてポリエステル(三菱レイヨン製FC433)40部、マグネタイト(戸田工業製EPT500)60部を配合し、上記(A)と同様の工程で平均粒径 $10\sim 45\mu\text{m}$ 、電気抵抗 $3\times 10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ の負帯電性のバインダー型の樹脂キャリアを作製した。

(C) 重量比にてポリエステル30部、マグネタイト70部を配合し、上記(A)と同様の工程で平均粒径 $30\mu\text{m}$ 、電気抵抗 $1\times 10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ の負帯電性のバインダー型の樹脂キャリアを作製した。

【0021】次に磁性キャリアとして下記(D)、

(E)、(F)に示すものを作製した。

(D) 平均粒径 $30\mu\text{m}$ 、飽和磁化 $\sigma_s=55\text{emu/g}$ 、電気抵抗 $1\times 10^8\Omega\cdot\text{cm}$ の球状フェライト粒子を磁性キャリアとした。

(E) 平均粒径 $50\mu\text{m}$ 、飽和磁化 $\sigma_s=190\text{emu/g}$ の扁平鉄粉100重量部にシリコーン樹脂(東レシリコーン社製SR2410)1.5重量部を被覆して電気抵抗 $1\times 10^9\Omega\cdot\text{cm}$ の磁性キャリアを作製した。

(F) 重量比にて平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ のマグネタイト粒子100部をポリビニルアルコール10部を含む水溶液160部中に投入しアトライタで混合してスラリーを作製し、このスラリーをスプレードライ法で造粒しN<sub>2</sub>ガス雰囲気中で $1100^\circ\text{C}\times 2\text{hr.}$ の焼結を行った後

H<sub>2</sub>ガス雰囲気中 $600^\circ\text{C}$ で還元し、分級して平均粒径 $60\mu\text{m}$ のマグネタイト粒子とした。この粒子100重量部にシリコーン樹脂(東レシリコーン社製SR2410)1.0重量部を被覆して電気抵抗 $5\times 10^8\Omega\cdot\text{cm}$ の磁性キャリアを作製した。

【0022】上記の磁性トナーと樹脂キャリアと磁性キャリアとを混合してトナー濃度 $10\sim 95$ 重量%の磁性現像剤とし画像形成に使用した。負帯電性の磁性トナーでは反転現像方式で画像形成し、画質の評価およびMICRリーダー・ソータ(IBM社製3890型)を使用してそれぞれ100回の磁気読み取りを行い磁気読み取りのエラー率を確認した。正帯電性の磁性トナーでは正規現像方式で画像形成し画質の評価のみを行った。

【0023】画像形成条件は次の通りである。

・負帯電性磁性トナー

感光体ドラムはOPCによって作製し表面電位 $-500\text{V}$ 、周速 $100\text{mm/秒}$ とした。現像ロールはステンレス鋼(SUS304)により外径 $20\text{mm}$ のスリーブ(周速 $600\text{mm/秒}$ )内に5極非対称着磁(表面磁束密度:主極 $800\text{G}$ 、他極 $700\text{G}$ )の永久磁石部材を固定し、現像ギャップ $0.4\text{mm}$ 、ドクターギャップ $0.25\text{mm}$ としスリーブに $-400\text{V}$ のバイアス電圧を印加したものとした。現像後、小切手用紙にコロナ転写し、 $180^\circ$ 、 $1\text{kg/cm}$ で熱ロール定着した。

・正帯電性磁性トナー

感光体ドラムはOPCによって作製し表面電位 $-500\text{V}$ 、周速 $100\text{mm/秒}$ とした。現像ロールはステンレス鋼(SUS304)により外径 $20\text{mm}$ のスリーブ(周速 $600\text{mm/秒}$ )内に5極非対称着磁(表面磁束密度:主極 $800\text{G}$ 、他極 $700\text{G}$ )の永久磁石部材を固定し、現像ギャップ $0.4\text{mm}$ 、ドクターギャップ $0.25\text{mm}$ としスリーブに $-150\text{V}$ のバイアス電圧を印加したものとした。現像後、普通紙にコロナ転写し、 $180^\circ$ 、 $1\text{kg/cm}$ で熱ロール定着した。

【0024】(実施例1) 実施例1は負帯電性磁性トナーを用いたもので、樹脂キャリアは正帯電性である。画像形成結果とMICR磁気読み取りの結果を表1に示す。No. 1~5はマグネタイトの添加量を変化させたものである。No. 1ではマグネタイトの添加量が少ないうえに磁化値が小さく、現像ロールからの飛散が多く磁気ブラシに十分には戻しきれない。そのために実用上は問題ない程度であるが若干のかぶりや汚れが発生する。No. 1、5では残留磁化 $\sigma_r$ が好適な範囲を外れるためMICRシステムでは実用上は問題ない頻度であるが読み取りエラーが発生する。No. 6~9は流動化剤の内部添加量を変化させたものである。No. 6とNo. 9では実用上は問題ない程度であるが若干のかぶりや汚れが発生する。No. 10~14は樹脂キャリアの平均粒径を変えたもので、No. 15、16は別の組成の負帯電性磁性トナーを用いたものである。上記の指摘

以外の現像剤では高画質が得られ、読み取りエラーも発生しなかった。ここで、画像濃度はマクベス濃度計によりベタ黒部の反射光学濃度を測定して得たもので1.25以上が実用上問題が無い値であり、好ましくは1.30以上である。かぶりは色差計を用い通紙前後の紙の白度の差を測定した。汚れは目視で確認した。

【0025】(実施例2)実施例2は正帯電性磁性トナーを用いたもので、樹脂キャリアは負帯電性である。画像形成結果を表2に示す。No. 17~21は流動化剤の外部添加量を変化させたものである。No. 21で若干の汚れが見られることから内部添加の場合に比べて上限が低いことがわかる。No. 22~24は別の組成の正帯電性磁性トナーを用いたものである。No. 21以外では高画質が得られた。

【0026】(実施例3)実施例3は磁性トナーと樹脂キャリアの摩擦帯電の極性を同じとした現像剤である。画像形成結果とMICR磁気読み取りの結果を表3に示す。No. 25~29は樹脂キャリアの平均粒径を変えたものである。No. 29では樹脂キャリアの粒径が大きいために搬送能力やトナーへの帯電付与がやや不安定になり、僅かながら画像濃度の低下と読み取りエラーが認められる。No. 30は別の負帯電性樹脂キャリアを

用いたものである。No. 31~34も樹脂キャリアの平均粒径を変えたもので、No. 31では平均粒径を8 $\mu$ m程度とすると、より小さな樹脂キャリアが多くなり(何故なら粉体の粒子径は必ず分布を持つから)現像ロールからの飛散が多く磁気ブラシに戻しきれず、実用上問題ない程度であるがかぶりが発生することがわかる。No. 35~40は磁性トナー濃度を变化させたものである。上記の指摘以外では高画質が得られ、読み取りエラーも発生しなかった。尚、正帯電性の磁性トナーを用いた本発明の三成分系磁性現像剤はMICRシステム用の文字の印字用としても好適であることはいうまでもない。

【0027】(比較例)従来の二成分系磁性現像剤として前記No. 7の現像剤から磁性キャリアを、No. 18の現像剤から磁性キャリアを、No. 25の現像剤から樹脂キャリアを、No. 34の現像剤から樹脂キャリアをそれぞれ除いた現像剤を作製し、画像形成条件は変えずに画像形成を行った。結果を表4に示す。何れの場合も、かぶり若しくは汚れが発生し不十分な画質であった。

【0028】

【表1】

No.	磁性トナー					樹脂キャリア			磁性キャリア			濃度			画質		
	種類	マグネ タイト (重量 部)	流動化 剤 (重量 部)	$\sigma$ , (emu/g)	摩擦帯 電量 ( $\mu$ C/g)	種類	平均粒 径 ( $\mu$ m)	摩擦帯 電量 ( $\mu$ C/g)	種類	平均粒 径 ( $\mu$ m)	磁性ト ナー (重量 %)	樹脂キ ャリア (重量 %)	磁性キ ャリア (重量 %)	画像濃 度	か ぶり	汚 れ	読み取 りエラー 率
1	a	5	1	1	-23	A	12	+5	D	30	40	50	10	1.48	△	△	1/100
2	a	20	1	3	-20	A	12	+5	D	30	40	50	10	1.43	○	○	0/100
3	a	40	1	10	-17	A	12	+5	D	30	40	50	10	1.41	○	○	0/100
4	a	60	1	28	-15	A	12	+5	D	30	40	50	10	1.39	○	○	0/100
5	a	70	1	42	-12	A	12	+5	D	30	40	50	10	1.28	○	○	2/100
6	a	50	0	18	-22	A	12	+5	D	30	40	50	10	1.89	○	△	1/100
7	a	50	2.5	18	-19	A	12	+5	D	30	40	50	10	1.40	○	○	0/100
8	a	50	5	18	-16	A	12	+5	D	30	40	50	10	1.41	○	○	0/100
9	a	50	6	18	-14	A	12	+5	D	30	40	50	10	1.45	△	△	1/100
10	a	50	1.5	18	-20	A	8	+10	D	30	40	40	20	1.35	○	○	0/100
11	a	50	1.5	18	-20	A	20	+4	D	30	40	40	20	1.37	○	○	0/100
12	a	50	1.5	18	-20	A	25	+3	D	30	40	40	20	1.37	○	○	0/100
13	a	50	1.5	18	-20	A	35	+2	D	30	40	40	20	1.35	○	○	0/100
14	a	50	1.5	18	-20	A	60	+1	D	30	40	40	20	1.33	○	○	0/100
15	b	50	1	18	-21	A	12	+5	D	30	40	50	10	1.39	○	○	0/100
16	c	50	1	18	-21	A	12	+5	D	30	40	50	10	1.40	○	○	0/100

画質: ○ 良好      △ 実用上問題なし      × 不可

読み取りエラー率: 0/100 良好      1/100~2/100 実用上問題なし      3/100以上 不可

【0029】

【表2】



No.	磁性トナー					樹脂キャリア			磁性キャリア		濃度			画質		
	種類	マグネ タイト	流動化 剤	$\sigma$ , (emu/g)	摩擦帯 電量 ( $\mu$ c/g)	種類	平均粒 径 ( $\mu$ m)	摩擦帯 電量 ( $\mu$ c/g)	種類	平均粒 径 ( $\mu$ m)	磁性ト ナー (重 量%)	樹脂キ ャリア (重 量%)	磁性キ ャリア (重 量%)	画像 濃度	か ぶ り	汚 れ
		(重量 部)	(重量 部)													
17	d	45	0.2	14	+21	B	25	-18	E	50	40	55	5	1.35	○	○
18	d	45	1	14	+18	B	25	-18	E	50	40	55	5	1.40	○	○
19	d	45	2	14	+15	B	25	-18	E	50	40	55	5	1.38	○	○
20	d	45	2.5	14	+12	B	25	-18	E	50	40	55	5	1.40	○	○
21	d	45	4.5	14	+10	B	25	-18	E	50	40	55	5	1.41	○	△
22	e	45	0.5	14	+6	B	25	-18	E	50	40	50	10	1.38	○	○
23	f	45	0.5	14	+21	B	25	-18	E	50	40	40	20	1.35	○	○
24	g	45	0.5	14	+8	B	25	-18	E	50	40	30	30	1.36	○	○

画質:

○ 良好

△ 実用上問題なし

× 不可

【0030】

【表3】

No.	磁性トナー					樹脂キャリア			磁性キャリア		濃度			画質			読み取 りエラー 率
	種類	マグネ タイト	流動化 剤	$\sigma$ , (emu/g)	摩擦帯 電量 ( $\mu$ c/g)	種類	平均粒 径 ( $\mu$ m)	摩擦帯 電量 ( $\mu$ c/g)	種類	平均粒 径 ( $\mu$ m)	磁性ト ナー (重 量%)	樹脂キ ャリア (重 量%)	磁性キ ャリア (重 量%)	画像 濃度	か ぶ り	汚 れ	
		(重量 部)	(重量 部)														
25	a	45	1	14	-16	B	10	-32	F	60	40	50	10	1.41	○	○	0/100
26	a	45	1	14	-16	B	15	-25	F	60	40	50	10	1.42	○	○	0/100
27	a	45	1	14	-16	B	25	-18	F	60	40	50	10	1.40	○	○	0/100
28	a	45	1	14	-16	B	40	-12	F	60	40	50	10	1.39	○	○	0/100
29	a	45	1	14	-16	B	45	-9	F	60	40	50	10	1.25	○	○	2/100
30	a	45	1	14	-16	C	30	-12	F	60	40	50	10	1.39	○	○	0/100
31	d	45	1	14	+18	A	8	+10	E	50	40	10	50	1.33	△	○	
32	d	45	1	14	+18	A	12	+5	E	50	40	20	40	1.35	○	○	
33	d	45	1	14	+18	A	25	+3	E	50	40	30	30	1.41	○	○	
34	d	45	1	14	+18	A	35	+2	E	50	40	30	30	1.39	○	○	
35	h	40	0.5	10	+8	A	20	+4	E	50	10	80	10	1.38	○	○	
36	h	40	0.5	10	+8	A	20	+4	E	50	20	70	10	1.40	○	○	
37	h	40	0.5	10	+8	A	20	+4	E	50	60	30	10	1.45	○	○	
38	h	40	0.5	10	+8	A	20	+4	E	50	80	10	10	1.46	○	○	
39	h	40	0.5	10	+8	A	20	+4	E	50	90	5	5	1.50	○	○	
40	h	40	0.5	10	+8	A	20	+4	E	50	95	2.5	2.5	1.56	○	○	

画質:

○ 良好

△ 実用上問題なし

× 不可

読み取りエラー率: 0/100 良好

1/100~2/100 実用上問題なし

3/100以上 不可

【0031】

【表4】

No.	磁性トナー					樹脂キャリア			磁性キャリア		濃度			画質	
	種類	マグネ タイプ (重量 部)	流動化 剤 (重量 部)	$\sigma_r$ (emu/g( $\mu$ c/g))	摩擦帯 電量	種類	平均粒 径 ( $\mu$ m)	摩擦帯 電量	種類	平均粒 径 ( $\mu$ m)	磁性ト ナー (重 量%)	樹脂キ ャリア (重 量%)	磁性キ ャリア (重 量%)	画像 濃度	汚 れ か ぶり
41	a	50	2.5	18	-19	A	12	+5	-	-	40	60	-	1.42	X
42	d	45	1	14	+18	B	25	-18	-	-	40	60	-	1.43	X
43	a	45	1	14	-16	-	-	-	F	60	40	-	60	1.38	X
44	d	45	1	14	+18	-	-	-	E	50	40	-	60	1.37	X

画質:

○ 良好

△ 実用上問題なし

X 不可

## 【0032】

【発明の効果】本発明の三成分系磁性現像剤は磁性トナーと樹脂キャリアおよび磁性キャリアとからなるので、感光体の画像部位外に付着した粒子を磁気ブラシに再び引き戻す効果が得られ、かぶりや汚れのない良好な画像を与える。MICRシステムにおいては磁性トナーの残留磁化が2emu/g未満では出力が低下し、40emu/gを超えると磁力が大きすぎて位置検出エラーを生じることがある。本発明の三成分系磁性現像剤は磁性トナーの残留磁化を2~40emu/g、好ましくは2~35emu/g、更に好ましくは2~30emu/gとすると、磁性を有する文字による情報を磁気読取機を介して読み取るMICRシステム用の文字の印字用としても好適である。